

GD Si:H 薄膜的结构和电传导性质

沈宗雍

(中国科学院上海冶金研究所)

吴汝麟 何宇亮

(南京大学物理系)

1982年5月25日收到

提 要

用电容式辉光放电系统淀积了 Si:H 薄膜, 利用 X 光衍射法分析了薄膜的结构。本实验条件下, $T_s \leq 300^\circ\text{C}$ 下淀积的膜是无定形膜, 而当 $T_s \geq 320^\circ\text{C}$ 淀积的膜已具有微晶结构, 平均晶粒大小随 T_s 升高而长大。实验结果表明: 未掺杂的微晶薄膜(平均晶粒大小 $d < 200 \text{ \AA}$), 如同无定形的 Si:H 薄膜一样能够用 Mott-Danis 公式来解释它们的电传导性质。

一、引 言

利用射频等离子体辉光放电分解硅烷法制备的 Si:H 薄膜(简称 GD Si:H 薄膜), 其结构和电传导性质取决于淀积条件。最近的研究表明, 即使在不很高的衬底温度 T_s 下淀积的 GD Si:H 薄膜中已经出现微晶, 它是非晶和微晶的混合相结构^[1]。

我们采用全不锈钢反应系统, 在 Si:H 薄膜淀积过程中保持硅烷气体分压为 0.1 托, 射频功率为 15W, 电容式极板距离为 25mm, 在 150°C — 450°C 范围内改变衬底温度, 观察了 Si:H 薄膜结构以及电传导性质的变化。探讨了具有微晶结构的未掺杂 GD Si:H 薄膜是否仍然能用 Mott-Danis 公式来解释它们的电传导性质。

二、GD Si:H 薄膜的结构特性

采用理学 3015 型 X 光衍射仪对 GD Si:H 薄膜作了 X 光衍射谱。样品是在热生长的 SiO_2 衬底上淀积的, 膜厚为 $\sim 1 \mu\text{m}$ 。在 150°C — 450°C 温度范围内取 9 个温度值作为样品制备的衬底温度。

衬底温度在 150°C — 320°C 范围内制备的 5 种薄膜的 X 光衍射谱如图 1 所示。其中前 4 种薄膜的衍射谱中在 2θ 角 10° — 25° 区间都出现一个非晶衍射谷包。随着 T_s 升高, 非晶谷包强度逐渐降低, 且谷包的峰值位置向 θ 增大方向移动。在 Si 四面体结构晶面衍射峰位置都没有可辨认的峰。而 $T_s = 320^\circ\text{C}$ 以及高于 320°C 的 5 种样品的 X 光衍射谱, 在小角度区间都没有非晶衍射谷包, 可是在 $2\theta = 28^\circ 44'$ 处都出现硅四面体结构的

<111> 晶面的衍射峰。随着 T_s 增大, 衍射峰变得强且尖锐。利用 Scherrer 公式^[2]: $d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$, 其中 λ 为 X 射线波长, B 为衍射峰的半宽度, $2\theta_B$ 为衍射峰对应的角度。由 X

光衍射峰的半宽度求得平均晶粒大小, 其数值列于表 1 中。

结果表明: GD Si:H 薄膜的结构性质随制备时的衬底温度而改变。在本实验条件下, $T_s \leq 300^\circ\text{C}$ 制备的薄膜, 在 X 光衍射仪精度范围内没有观察到有微晶粒存在。仪器的精度大约 20 \AA , 即这些薄膜的短程有序范围小于 20 \AA , 这与通常所理解的 a-Si 材料的结构是一致的。随着 T_s 上升, 薄膜结构的无序程度在逐渐下降。这表现在 X 光衍射谱上非晶衍射谷包的强度逐渐减弱。 T_s 在 320°C — 450°C 范围内制备的 5 种样品的 X 光衍射谱表明, 膜中已经呈现出微晶粒, 晶粒平均大小从 29 \AA — 182 \AA 。从这些薄膜的 X 光衍射谱中非晶谷包消失, 可以认为这些膜中微晶成份已占主要地位。这类 Si:H 薄膜具有微晶结构, 随着 T_s 升高, Si:H 微晶薄膜中平均晶粒大小逐渐增大。

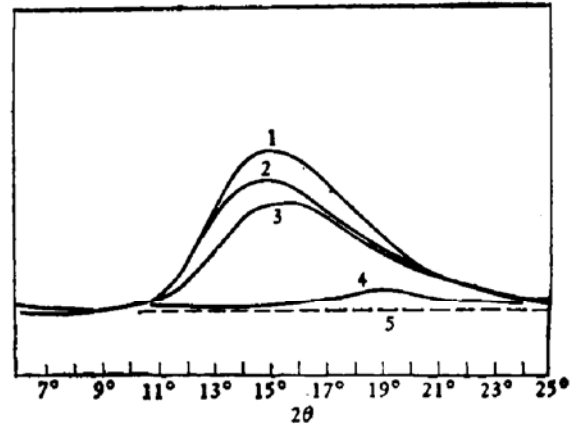


图 1 不同衬底温度制备的 GD Si:H 薄膜的 X 光衍射谱(部分)

轴射 CuK_α 管电压 30kV 管电流 15mA

1. $T_s = 150^\circ\text{C}$, 2. $T_s = 250^\circ\text{C}$, 3. $T_s = 270^\circ\text{C}$,
4. $T_s = 300^\circ\text{C}$, 5. $T_s = 320^\circ\text{C}$

表 1 不同衬底温度 T_s 下制备的 Si:H 薄膜平均晶粒大小

T_s ($^\circ\text{C}$)	320	350	375	400	450
d (\AA)	29	43	89	100	182

三、GD Si:H 薄膜的电传导性质

1. 暗电导

测量了六种不同衬底温度下制备的薄膜的暗电导率温度关系曲线。图 2 仅绘出其中三种样品的测试结果。样品中 $T_s \geq 350^\circ\text{C}$ 下制备的三种薄膜已经明显地具有微晶结构。我们借用 Y. W. Seto 一维简化模型来描述这些未掺杂的微晶薄膜^[3]。假设薄膜由相同大小的晶粒和晶粒间界组成, 晶粒长度为 L , 晶粒间界的宽度为 δ 。单晶的能带结构适用于晶粒内部, 而晶粒间界是无序结构的, 解释无定形材料的电导性质的 Mott-Danis 公式^[4]在晶界内适用。另外, 由于上述微晶薄膜是未掺杂的, 晶界附近不会形成明显的势垒, 能带在整个薄膜中相对来说是均匀的。因此有:

$$\rho = \rho_c \left(\frac{L}{L + \delta} \right) + \rho_{GB} \left(\frac{\delta}{L + \delta} \right)$$

式中 ρ 是薄膜电阻率, ρ_c 是晶粒内部的电阻率, ρ_{GB} 是晶粒间界的电阻率。根据上述假设 ρ_c 和 ρ_{GB} 分别可以近似为未掺杂的单晶和无定形硅的电阻率。一般的说, 未掺杂的无定

形硅电阻率较之单晶硅电阻率高出 3—4 个数量级。我们测试用的三种微晶结构薄膜的平均晶粒大小 $L < 200 \text{ \AA}$ ，所以完全有理由认为：

$$\rho_{GB} \left(\frac{\delta}{L + \delta} \right) \gg \rho_C \left(\frac{L}{L + \delta} \right).$$

于是，薄膜的电阻率主要由无序结构的晶界的电阻率项 $\rho_{GB} \left(\frac{\delta}{L + \delta} \right)$ 决定。因此，Mott-

Danis 电导公式也可用于这些未掺杂的微晶薄膜。测试结果完全证实了上述假设。

按 Mott-Danis 公式，由 $\ln \sigma - 1/T$ 关系曲线得出不同 T_i 下制备的薄膜的扩展态激活能 $(E_C - E_F)$ ，带尾宽度 $(E_C - E_A)$ ，室温电导率 σ_r ，以及扩展态传导的起始温度等列于表 2 中。

2. 光电导

对测量过直流电导率的同一组样品进行了光电导测试，光源采用卤钨聚光灯泡，样品装置在通有高纯氮气的盒中进行测量的。在室温下测量了不同光照强度下的定态光电

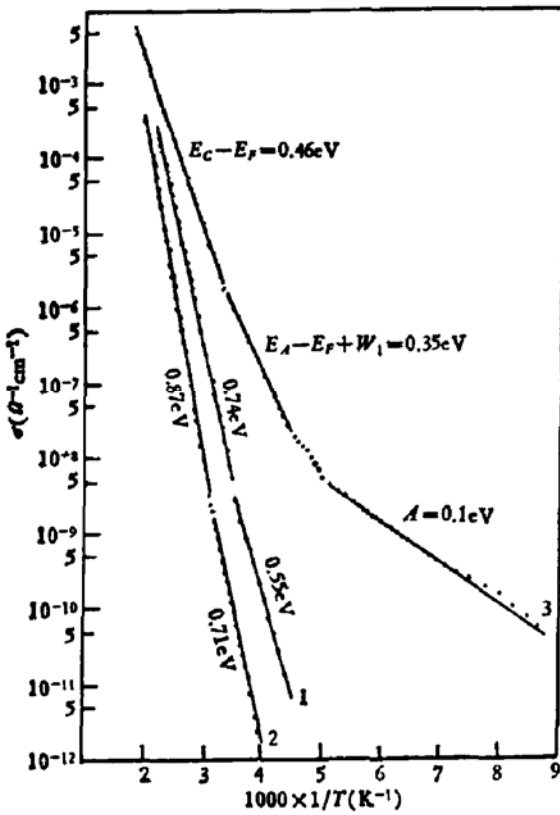


图 2 $\ln \sigma - 1/T$ 关系曲线

1. $T_i = 250^\circ\text{C}$, 2. $T_i = 300^\circ\text{C}$, 3. $T_i = 450^\circ\text{C}$

导。不同样品的光电导随光照强度变化曲线绘入图 3 中。薄膜的定态光电导随光照强度的变化很好地服从关系： $\sigma_{ph} \propto I^\nu$ ，指数系数 ν 可由 $\ln \sigma_{ph} - \ln I$ 曲线的斜率求出。

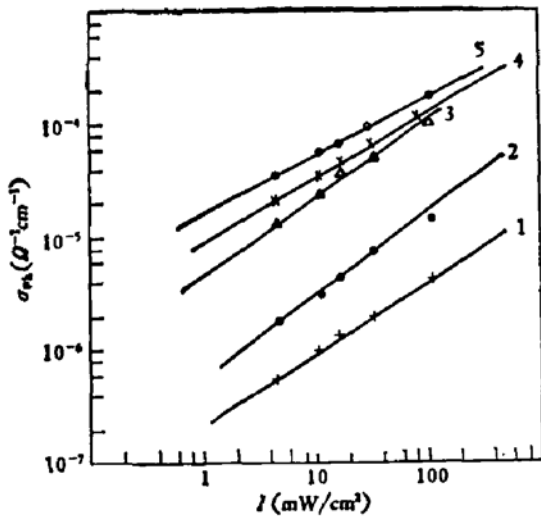


图 3 $\ln \sigma_{ph} - \ln I$ 曲线

1. $T_i = 250^\circ\text{C}$, 2. $T_i = 300^\circ\text{C}$, 3. $T_i = 350^\circ\text{C}$,
4. $T_i = 400^\circ\text{C}$, 5. $T_i = 450^\circ\text{C}$

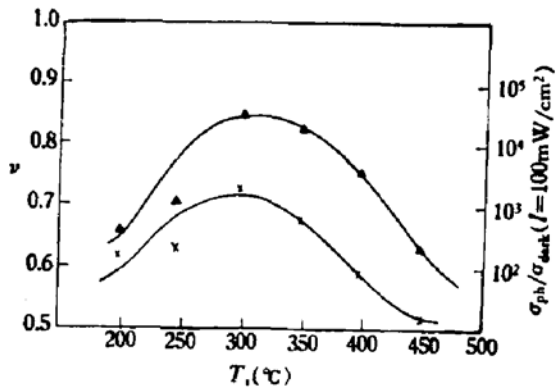


图 4 室温 $\sigma_{ph}/\sigma_{dark}$, ν 与制备时 T_i 关系曲线

- ▲ — $\sigma_{ph}/\sigma_{dark}$, × — ν

表 2 不同 T_s 制备的 Si:H 薄膜激活能等参数

淀积衬底温度 T_s (°C)	晶粒尺寸 (Å)	$E_C - E_F$ (eV)	$E_A - E_A + W_1^{**}$ (eV)	$E_C - E_A$ (eV)	扩展态传导 起始温度 (K)	σ_{ri} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
250	非晶态	0.74	0.55	0.27	270	1.6×10^{-8}
270	非晶态	0.79	0.62	0.25	285	1.0×10^{-9}
300	22*	0.87	0.71	0.24	310	5.0×10^{-10}
350	45	0.79	0.65	0.22	310	4.2×10^{-9}
400	100	0.64	0.51	0.21	270	3.2×10^{-8}
450	180	0.46	0.35	0.19	290	1.7×10^{-6}

* 由实验曲线外推出。

** W_1 的值取 W. E. Spear 测量低温漂移迁移率推出的值 $W_1 = 0.08\text{eV}$ 。

图 4 绘出室温光电导相对变化率 $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{dark}}$ 和 ν 值随制备时 T_s 的关系曲线, 由图 4 的曲线可以得到下列结果:

- 1) 在 T_s 为 200°C—450°C 温度范围内, 指数系数 ν 值在 0.5—1 范围。
- 2) $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{dark}}$ 与 T_s 的关系曲线以及 ν 值与 T_s 的关系曲线都在 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 处出现峰值。峰值时 $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{dark}} = 3.5 \times 10^4$, $\nu = 0.73$ 。

参 考 文 献

- [1] H. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose and Y. Osaka, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 1084 (1980).
- [2] B. D. Callity, *Elements of X-ray Diffraction*, p. 99.
- [3] John Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.*, **46**, 5247 (1975).
- [4] N. F. Mott and E. A. Danis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford, Second Edition, p. 219 (1979).

Structure and Electro-conductivity of GD Si:H Films

Shen Zongyong

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Wu Rulin and He Yuliang

(Department of Physics, Nanjing University)

Abstract

The structure of GD Si:H alloy films prepared in a capacitance glow discharge system is analysed by X-Ray diffraction method. The depositions were performed at various substrate temperatures T_s . It is found that, in our case, the dominant structure of the films grown at $T_s \leq 300^\circ\text{C}$ is amorphous, but at $T_s \geq 320^\circ\text{C}$, it is the microcrystalline phase. It is also found that the grain size increases as the T_s rises. The experiments show that the electric conduction mechanism of the non-doped microcrystalline films (average size $d < 200 \text{ \AA}$) is similar to that of amorphous films and can be described by Mott-Danis formula.